



塩化物泉中のラジウム同位体

富田 純平¹⁾

(平成 26 年 11 月 25 日受付, 平成 26 年 12 月 8 日受理)

Radium Isotopes in Saline Groundwaters

Jumpei TOMITA¹⁾

Abstract

Chloride type saline groundwater samples were collected from 114 locations around coastal areas and sedimentary basins in Hokkaido, Aomori, Akita, Yamagata, Niigata, Toyama (Himi City) and Ishikawa Prefectures in Japan. Drill cutting rock samples were collected from Hokkaido, Toyama (Himi City) and Ishikawa Prefectures, while rock samples from outcrop were sampled from Niigata Prefecture. A scale sample in the pipe of the well was also obtained from Hokkaido. Radium isotopes, ^{226}Ra and ^{228}Ra , of groundwater samples were measured along with dissolved components, $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$. Water chemistries and stable isotope signatures indicated that the groundwaters were seawater (fossil seawater) in origin. Activities of ^{226}Ra in the chloride type groundwater samples varied in a rather wide range from 1.8 to 5,080 mBq kg^{-1} , and groundwater samples with high ^{226}Ra contents over 370 mBq kg^{-1} were found at 30 locations even in coastal areas and sedimentary basins. The highest value of ^{226}Ra activity found in this study was comparable to that of the Arima Hot Spring (6,200 mBq kg^{-1}). The activity ratios of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ of them ranged from 0.085 to 11.7, and most of them were clustered in a range from 0.5 to 2.5. Activities of ^{238}U and activity ratios of $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ of the rock samples obtained ranged from 5.7 to 96 mBq g^{-1} and from 0.12 to 2.5, respectively. The $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios of groundwater samples were comparable to or higher than $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ activity ratios of rock samples, indicating that Ra isotopes in groundwater samples were mainly supplied to water phase by alpha-recoil from aquifer rock (mineral) surface associated with the alpha decay of parent Th isotopes. Activities of ^{226}Ra in groundwater samples were roughly correlated to their salinities (TDS) and other alkali earth elements (Ca, Sr, Ba), indicated that ^{226}Ra of them were mainly constrained by adsorption-desorption reaction depending on salinity, which were probably due to the ion exchange reaction. A scale sample in the pipe of the well from Hokkaido was composed chiefly of barite, and had high ^{226}Ra activities with $3 \times 10^3 \text{ mBq g}^{-1}$. This result showed that Ra isotopes in groundwater samples were co-precipitated with BaSO_4 in the well. Clear correlations between ^{226}Ra -TDS, ^{226}Ra -Ca, ^{226}Ra -Sr and ^{226}Ra -Ba observed in sulfate-free

¹⁾ 日本原子力研究開発機構原子力科学研究所放射線管理部 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4. ¹⁾ Department of Radiation Protection, Nuclear Science Research Institute, Japan Atomic Energy Agency, Shirakata-Shirane, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan. E-mail tomita.jumpei@jaea.go.jp. TEL · FAX 029-282-5201.

groundwater samples indicated that the existence of sulfate was identified as an important contributor to the variations observed in those relationship among all groundwater samples. The results of leaching experiments of drill cutting rock samples with diluted HCl and saturated NaCl solution indicated the possibility of the existence of Th-enriched surface layer at water-rock interface, which played important role in the formation of groundwater with higher $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio than those of Th-/U-series of whole rock.

Key words : chloride type groundwater, Ra isotope, alpha-recoil, salinity, adsorption-desorption reaction, leaching experiment, Th-enriched surface layer

要 旨

北海道、青森県、秋田県、山形県、新潟県、富山県（氷見市）及び石川県の沿岸地域及び堆積盆地で得られる塩化物泉（計 114 地点）を採水し、試料中の Ra 同位体 (^{226}Ra , ^{228}Ra)、溶存成分及び水素・酸素同位体比を測定した。また、北海道、富山県（氷見市）及び石川県において掘削カッティングス、新潟県では露頭岩石を採取し、岩石中の U・Th・Ra 同位体を測定した。北海道において、配管内のスケールも採取し、鉱物組成及び ^{226}Ra 濃度を測定した。水質及び水素・酸素同位体比から塩化物泉は、海水（化石海水）を起源としていた。塩化物泉水中の ^{226}Ra 濃度は $1.8\sim 5,080\text{ mBq kg}^{-1}$ であり、温泉の基準値である 370 mBq kg^{-1} を超える塩化物泉が 30 地点において見いだされ、沿岸地域及び堆積盆地においても Ra を高濃度に含む塩化物泉（放射能泉）が普遍的に存在することが明らかとなった。また、本研究で見出された ^{226}Ra 濃度の最高値は、国内最高値の有馬温泉 ($6,200\text{ mBq kg}^{-1}$) に匹敵するものであった。塩化物泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は、 $0.085\sim 11.7$ であり、その大部分が $0.5\sim 2.5$ であった。掘削カッティングス及び露頭岩石の ^{238}U 濃度及び $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ （又は $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ）放射能比は、それぞれ $5.7\sim 96\text{ mBq g}^{-1}$ 及び $0.12\sim 2.5$ であった。塩化物泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は、岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比と同程度から高いことより、水中の Ra 同位体は、主に岩石表層に位置する Th 同位体の α 壊変に伴う α 反跳により供給されていることが示唆された。塩化物泉水中の ^{226}Ra 濃度は、ばらつきは大きいものの、塩分（TDS）が増加すると高くなる傾向が見られた。また、 ^{226}Ra 濃度は、他のアルカリ土類元素（Ca, Sr, Ba）が高くなると高くなる傾向が見られ、Ra 同位体は塩分依存性の吸着・脱離反応（主にイオン交換）により支配されていると考えられた。配管内のスケールは、主に重晶石からなり、 ^{226}Ra を高濃度 ($3\times 10^3\text{ mBq g}^{-1}$) に含むことから、塩化物泉水中の Ra 同位体は配管内で生成した BaSO_4 に共沈していることが示唆された。 SO_4 が未検出の塩化物泉では、TDS, Ca, Sr 及び Ba の関係において、より明瞭な相関を示すことから、 SO_4 の有無がこれらの関係におけるばらつきの一因であり、塩化物泉水中の Ra 濃度の支配要因として重要であることが示唆された。また、北海道及び富山県（氷見市）の掘削カッティングスの帯水層深度試料の希塩酸及び飽和食塩水を用いた抽出実験結果は、岩石の Th 系列/U 系列放射能比よりも高い $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比を有する地下水の成因において重要な役割を果たす岩石（鉱物）—水境界の Th 濃集層の存在可能性を強く示唆した。

キーワード：塩化物泉、Ra 同位体、 α 反跳、塩分、吸着・脱離反応、抽出実験、Th 濃集層

1. はじめに

天然には 4 つの Ra 同位体、ウラン（U）系列の ^{226}Ra （半減期 1600 年）、トリウム（Th）系列の ^{228}Ra （5.75 年）及び ^{224}Ra （3.66 日）、アクチニウム（Ac）系列の ^{223}Ra （11.43 日）が存在する。これらの Ra 同位体は、系列及び半減期が異なることから、濃度及び同位体間の放射能比を用いて様々な地球化学的プロセスの解明に用いられてきた。近年、 ^{226}Ra を高濃度 (10^5 mBq L^{-1}) に含む石油・天然ガス付随水の存在や世界保健機関（WHO）の定める最大汚染レベル（ ^{226}Ra が 10^3 mBq L^{-1} 、WHO, 2011）を超える飲料用地下水の存在等、地球化学のみならず放射線防護の観点からも地下水中の Ra 同位体濃度及びその挙動について注目されている。地下水中の Ra 同位体については、地下水

の胚胎状況 (pH, 酸化還元環境, 塩分, 岩石 (鉱物) の種類等) により Ra 同位体の支配要因が異なること, また, Ra 同位体が不溶性の Th 同位体の娘核種であることから, 帯水層毎の影響を受けやすく, その挙動は複雑である。

日本においては, 放射能を含む温泉 (^{226}Ra : 370 mBq L^{-1} 以上) の探査と関連して, 古くから温鉱泉水中の Ra について多数の研究が行われてきた。その結果, ^{226}Ra の始祖核種である ^{238}U を比較的高濃度を含む花崗岩地帯やウラン鉱床周辺に ^{226}Ra を比較的高濃度を含む温鉱泉水が見出されてきた。例えば, 前者では有馬温泉 (^{226}Ra : $6.2 \times 10^3\text{ mBq L}^{-1}$, 横山, 1955) や増富温泉 (^{226}Ra : $1.4 \times 10^3\text{ mBq L}^{-1}$, Kanai 1988) が, 後者では三朝温泉 (^{226}Ra : $5.5 \times 10^2\text{ mBq L}^{-1}$, 横山, 1955) などが, その代表例である。

近年, 掘削技術の進歩により, 沿岸地域や堆積盆地において 1,000 m 級の大深度掘削井から海水程度の塩分を有する塩化物泉が多数得られるようになった。諸外国の塩水で観測された ^{226}Ra —塩分間の正の相関関係, 石油・天然ガスに絡む U 濃集の可能性等 (Landais, 1996) を鑑みると, これら塩化物泉が Ra 同位体を高濃度を含む可能性が示唆される。

上記背景を踏まえ, 著者は, 地下深部の汽水～塩水環境における Ra 同位体挙動に興味を持ち, 沿岸地域や堆積盆地で得られる塩化物泉に着目して研究を行うこととした。本研究では, 石油・天然ガスとの関連性も鑑み, グリーンタフ地域に位置する北海道, 青森県, 秋田県, 山形県, 新潟県, 富山県 (氷見市) 及び石川県を研究対象地域とした。採取した塩化物泉中の Ra 同位体 (^{226}Ra , ^{228}Ra) 濃度, 水質 (溶存成分, pH 等), 安定同位体比 ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$), 岩石中の U・Th 系列核種濃度, スケール試料の組成及び ^{226}Ra 濃度, 掘削カッティングス試料の抽出実験結果から, 塩化物泉水中の Ra 同位体濃度分布及び起源を明らかにするとともに, 地下深部汽水～塩水環境における Ra 同位体挙動を支配する地球化学的要因について考察した。

本報では, 塩化物泉水中の Ra 同位体濃度分布及び地下深部汽水～塩水環境における Ra 同位体挙動について, 著者がこれまで実施してきた石川県 (富田ほか, 2009), 新潟県 (Tomita *et al.*, 2010), 東北地方 (青森県, 秋田県及び山形県; Tomita *et al.*, 2014) 及び北海道 (富田ほか, 2014) に加え, 富山県氷見市 (Tomita *et al.*, in preparation) の研究結果も含めて総括的に議論する。

2. 試料採取及び実験方法

2.1 試料採取

塩化物泉試料は, Fig. 1 に示すように, 北海道, 青森県, 秋田県, 山形県, 新潟県及び石川県からの計 114 地点において採水した。岩石試料については, 北海道, 富山県 (氷見市) 及び石川県から掘削カッティングス試料, 新潟県から露頭岩石試料を採取した。地質柱状図を得ることが出来なかった塩化物泉もあるが, 採水した塩化物泉の大部分は概ね新第三紀の堆積岩及び火砕岩に, 一部の地域では, 古第三紀の堆積岩, 基盤岩の花崗岩及び片麻岩に胚胎していると考えられる。

2.2 実験方法

本研究では, 塩化物泉水中の Ra 同位体 (^{226}Ra , ^{228}Ra), 溶存成分, 水素及び酸素同位体比 ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$), 全岩石, 岩石の抽出実験の抽出相及び残渣中の U, Th, Ra 同位体, スケールの鉱物組成及び ^{226}Ra 濃度を測定した。分析及び測定方法を以下に簡潔に示すが, 詳細は富田ほか (2009), Tomita *et al.* (2010), Tomita *et al.* (2014) 及び富田ほか (2014) を参照されたい。

塩化物泉水中の Ra 同位体については, まず試料溶液 20 L を HNO_3 により pH を 1 以下にして, Fe^{3+} キャリアーを添加し, 加熱後, 一晚放置した。その後, NH_4OH により pH を 2 程度にし, Ba^{2+}

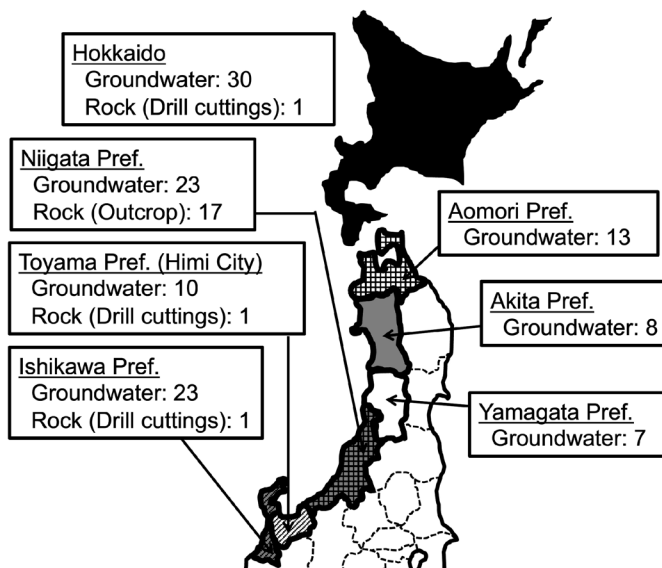


Fig. 1 The number of sampling locations of Cl-type groundwater and rock samples.

キャリアーと飽和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液を加え, Ra 同位体を BaSO_4 共沈により濃集・回収した. その後, 再び NH_4OH を加えて中性にし, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿を生成させ, 一晚放置して沈殿を沈降させた. デカンテーション及び遠心分離により沈殿を回収し, HCl 又は HNO_3 により $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を溶解した後, ろ過により BaSO_4 沈殿を回収した. 得られた BaSO_4 を 600°C で強熱後, 重量を測定した. その後, BaSO_4 をポリエチレン袋に二重に封入し, Ge 半導体検出器を用いた γ 線スペクトロメトリーにより Ra 濃度を定量した. Ra 同位体の回収率は BaSO_4 の回収率と等しいとみなした. また, Ba^{2+} キャリアーは, Ra 同位体の汚染が非常に少ない $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 又は重晶石 (Inoue and Komura, 2007) から作成した. スペクトロメーターは, NBL 標準試料 No. 42-1 (4.04%-U), No. 79 (1.01%-Th) 及び特級 KCl 試薬により校正した.

塩化物泉水中の主溶存成分はイオンクロマトグラフ測定装置, 微量成分は ICP-AES 又は ICP-MS により測定した. 温鉱泉水の水素同位体比 ($\delta^2\text{H}$) は, 白金触媒を用いた水素ガス平衡法, 酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) は二酸化炭素ガス平衡法により同位体比用質量分析計を用いて測定した (Epstein and Mayeda, 1953; Ohsumi and Fujino, 1986). アルカリ度は塩酸又は硫酸を用いた滴定法により定量した.

岩石試料中の U 及び Th 同位体については, 回収率補正用トレーサーとして ^{232}U 及び ^{230}Th を添加し, HF , HNO_3 及び HClO_4 で分解した. 蒸発残渣を 8 M HNO_3 に溶解した後, ろ過により得られた残渣を Na_2CO_3 により溶融し, ろ液に加えた. その後, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沈により U 及び Th 同位体を回収し, U 及び Th 同位体を陰イオン交換カラム法により逐次的に放射化学分離・精製した. 磨いたステンレス板に U 及び Th 同位体を電着し, その放射能を α 線スペクトロメトリーにより定量した. 岩石中の Ra 同位体については, 試料が十分量ある場合には非破壊 γ 線スペクトロメトリー, 試料が少量の場合は, ^{40}K のコンプトン効果によるバックグラウンドを低減するために, HF , HNO_3 及び HClO_4 で分解後, BaSO_4 により Ra 同位体を回収し, γ 線スペクトロメトリーにより定量した. 希塩酸による岩石試料の抽出実験では, 室温で 0.5 M 又は 2 M HCl による 15 分間の超音波浸透後,

遠心分離し、ろ過により抽出相と残渣を分けた。抽出相及び残渣中の U, Th 及び Ra 同位体は上記方法により定量した。飽和食塩水による岩石試料の抽出実験については、上記と同様に抽出・分析し、Ra 同位体のみ測定した。なお、抽出実験で得られる Ra 同位体は低濃度であるため、尾小屋地下測定室における極低バックグラウンド γ 線スペクトロメトリー (Hamajima and Komura, 2006) により、その同位体濃度を定量した。

スケール試料は、乳鉢で粉碎し、出来る限り均一化した後、 ^{226}Ra 濃度を γ 線スペクトロメトリーにより定量した。また、粉末 X 線回折 (Rigaku, RINT2000) により鉱物組成を同定した。

3. 結果と考察

3.1 塩化物泉の水質と起源

採取した塩化物泉の pH は 6.2~8.5 であり、概ね中性であった。また、塩分 (測定した溶存成分の総和, TDS) は $0.9\sim 56\text{ g kg}^{-1}$ であり、海水よりも高い塩分を有する試料も見られた。

採取した塩化物泉は、Fig. 2 に示すように、1 試料を除き、Na-Cl 型であるが、海水と比較して Mg と SO_4 イオンが低濃度であり、その水質は化石海水に類似していた。47 試料において SO_4 イオンが検出されず、硫酸還元細菌による SO_4 還元の結果と考えられる (Yamanaka and Kumagai, 2006)。Fig. 3 に、採取した塩化物泉の $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}-\text{Cl}$ 及び $\delta^{18}\text{O}-\text{Cl}$ の関係を、同一の井戸及び地域における先行研究の測定結果と共に示す。Fig. 3 に示すように、採取した塩化物泉の大部分は、海水と地域の天水の混合線上にプロットされ、海水を起源としていることが示された。また、一部の塩化物泉では、海水と地域の天水の混合線から外れてプロットされたが、これは先行研究と同様の傾向であり、岩石-水反応や粘土鉱物及びオパールの変質に伴って脱水した水の混入により同位体比が変化しているものの、海水と天水の混合物と考えられた (加藤と梶原, 1986; 加藤ほか, 2000; Xu *et al.*, 2006; 甲斐と前川, 2009)。以上のことから、採取した塩化物泉は、概ね海水 (化石海水) を起源としていることが示唆された。

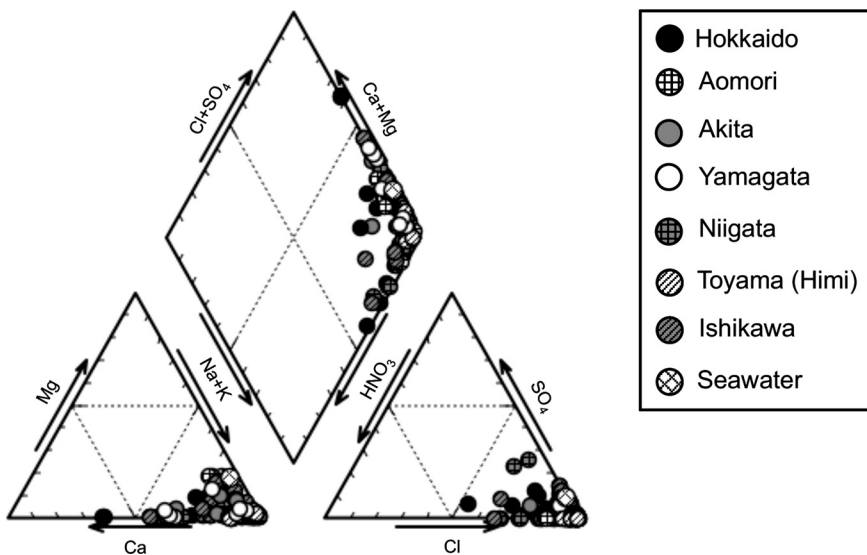


Fig. 2 Piper diagram of Cl-type groundwater samples collected in this study.

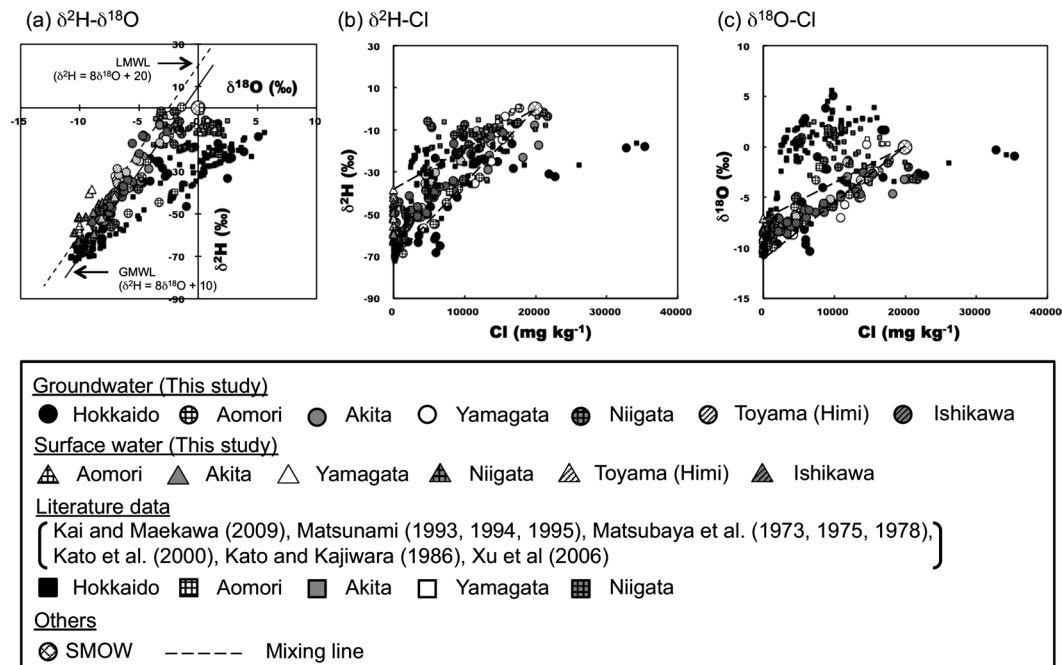


Fig. 3 The plots of (a) $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$, (b) $\delta^2\text{H}-\text{Cl}$ and (c) $\delta^{18}\text{O}-\text{Cl}$ for Cl-type groundwater samples along with the date sets of literatures (Matsubaya *et al.*, 1973, 1975, 1978 ; Kato and Kajiwara, 1986 ; Matsunami, 1993, 1994, 1995 ; Kato *et al.*, 2000 ; Xu *et al.*, 2006 ; Kai and Maekawa, 2009).

3.2 塩化物泉水中の Ra 同位体 (^{226}Ra , ^{228}Ra) 及び岩石中の U・Th 系列核種濃度

採取した塩化物泉水中の ^{226}Ra 濃度- $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比及び岩石試料中の U 系列核種 (^{238}U , ^{226}Ra) 濃度-Th 系列/U 系列 ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) 放射能比の関係を Fig. 4 に示す. 塩化物泉水中の ^{226}Ra 濃度は, $1.8\sim 5,080\text{ mBq kg}^{-1}$ であった (Fig. 4a). 本研究で見いだされた ^{226}Ra 濃度の最高値は, 有馬温泉のそれ ($6,200\text{ mBq kg}^{-1}$, 横山, 1955) に匹敵するものであり, 国内屈指である. また, 採取した塩化物泉のうち 30 地点において, ^{226}Ra を 370 mBq kg^{-1} 以上含んでおり, 花崗岩地帯やウラン鉱床周辺以外においても, ^{226}Ra を比較的高濃度に含む温鉱泉水が普遍的に存在することが明らかとなった. 塩化物泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は, $0.085\sim 11.7$ と幅広い分布であったが, その大部分は $0.5\sim 2.5$ であった. 一方, 岩石中の U 系列核種 (^{238}U , ^{226}Ra) 濃度及び Th 系列/U 系列 ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 又は $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) 放射能比は, それぞれ $5.7\sim 96\text{ mBq g}^{-1}$, $0.12\sim 2.5$ であった (Fig. 4b). 今回得られた測定結果は, Miyake *et al.* (1975) が報告している日本の花崗岩及び玄武岩の ^{238}U 濃度 ($4.3\sim 103\text{ mBq g}^{-1}$) 及び $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比 ($0.40\sim 2.8$) と同程度であった. 掘削カッティングスを採取した北海道の温泉では, 水中の ^{226}Ra 濃度が $3,970\text{ mBq kg}^{-1}$ と非常に高濃度であるのに対し, 岩石中の ^{226}Ra 濃度 ($11.7\sim 29.9\text{ mBq g}^{-1}$) は一般的な濃度レベルであった. これは, 塩化物泉水中の ^{226}Ra 濃度が, 単に岩石の ^{226}Ra (^{238}U) 濃度に支配されているわけではないことを意味している. 塩化物泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は, 最低値の試料を除いて, 岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比 (放射平衡を仮定すると $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) と同程度から高い値であった.

3.3 水相への Ra 同位体供給メカニズム

Ra 同位体は, ①溶存親核種 (^{230}Th , ^{232}Th) の壊変, ②Ra を含む岩石 (鉱物) の溶解, ③鉱物表

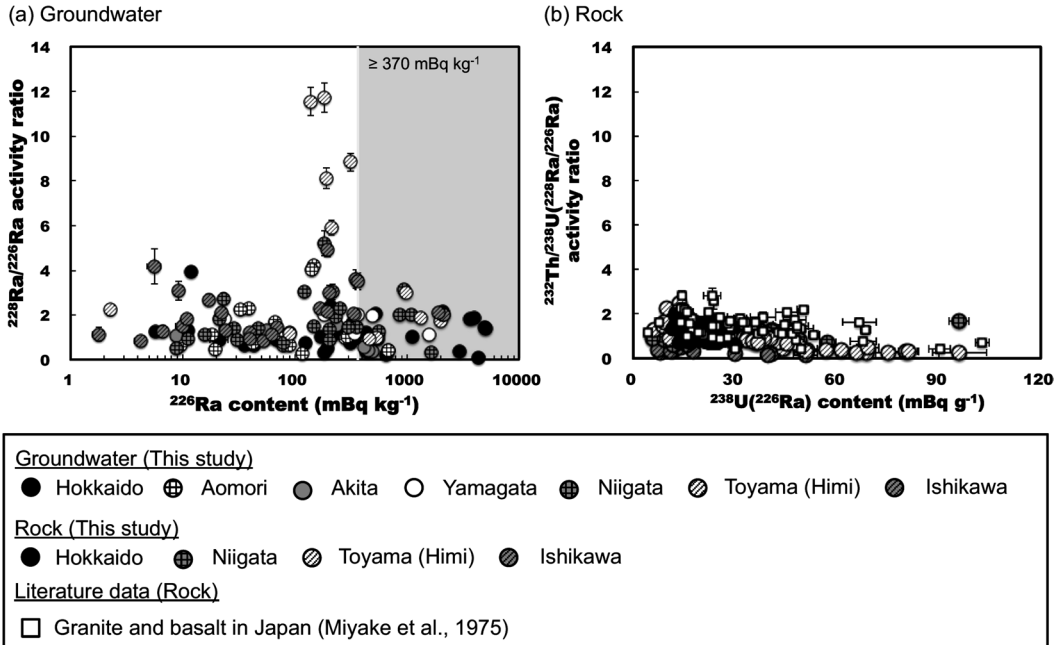


Fig. 4 The plots of (a) ²²⁶Ra activity and ²²⁸Ra/²²⁶Ra activity ratio of Cl-type groundwater samples and (b) ²³⁸U (²²⁶Ra) and ²³²Th/²³⁸U (²²⁸Ra/²²⁶Ra) activity ratio of rock samples together with the data set of literature (Miyake *et al.*, 1975).

層に位置する Th 同位体の α 壊変に伴う α 反跳, ④ 岩石 (鉱物)–水境界における Ra 同位体の脱離反応により水相へ供給される。また, 水相中の Ra 同位体は, ⑤ 岩石 (鉱物)–水境界における Ra 同位体の吸着反応 (イオン交換を含む) 及び⑥ 硫酸塩等の沈殿への共沈反応により固相へ除去される。

Th 同位体は不溶性元素であるため, 溶存 Th の壊変は, Ra 同位体の水相への直接供給源として無視できる。次に, Ra を含む岩石 (鉱物) の溶解によって Ra 同位体が温鉱泉水に供給される場合について考察する。未固結な堆積物中の間隙水又は固結岩石の断層・亀裂を通る被圧裂隙水であるか, また, 汲み上げによる水の移動等考慮すべき要因はあるが, 第一次近似として海水が地層中に均一に長期間閉じ込められている単純な系 (閉鎖系) を仮定する。また, 水相へ供給された Ra 同位体は全て水中に保存されると仮定すると, 岩石 (鉱物) の溶解による水中の Ra 同位体濃度の時間変化は以下のように表すことができる (例えば, Tricca *et al.*, 2001)。

$${}^{Ra}A_w = \rho_r \cdot (1-n) \cdot \omega_{Ra} \cdot {}^{Ra}A_r \cdot (1 - e^{-\lambda_{Ra} \cdot t}) / (\rho_w \cdot n \cdot \lambda_{Ra}) \cdot 10^3 \dots \dots \dots (1)$$

ここで, ^{Ra}A_w, ^{Ra}A_r, ρ_w, ρ_r, n, ω_{Ra} 及び λ_{Ra} は, それぞれ水中の Ra 濃度 (mBq kg⁻¹), 岩石中の Ra 濃度 (mBq g⁻¹), 水の密度 (g cm⁻³), 岩石の密度 (g cm⁻³), 間隙率, 岩石 (鉱物) の Ra の溶解速度 (s⁻¹) 及び Ra の壊変定数 (s⁻¹) を表す。塩化物泉は, 地層中に長期間閉じ込められている海水と考えられることから, ω_{226Ra} = ω_{228Ra} として定常状態を仮定すると,

$$\begin{aligned} {}^{228Ra}A_w / {}^{226Ra}A_w &= (\lambda_{226Ra} / \lambda_{228Ra}) \cdot ({}^{228Ra}A_r / {}^{226Ra}A_r) \\ &= 0.0036 ({}^{228Ra}A_r / {}^{226Ra}A_r) \approx 0.0036 ({}^{232Th}A_r / {}^{238U}A_r) \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

式(2)より, 岩石 (鉱物) の溶解により水相中に Ra 同位体が供給された場合, 岩石の ²²⁸Ra/²²⁶Ra (²³²Th/²³⁸U) 放射能比よりも低くなる。

一方、鉱物表層に存在する Th 同位体の α 壊変に伴う α 反跳により Ra 同位体が温鉱泉水に供給される場合、同様に海水が地層中に均一に閉じ込められている単純な系 (閉鎖系) を仮定すると、水中の Ra 同位体濃度は以下のように表すことができる (例えば, Kigoshi, 1971).

$${}^{226}\text{Ra} A_w = 3\rho_r \cdot (1-n) \cdot L \cdot {}^{232}\text{Th} A_r \cdot (1 - e^{-\lambda_{\text{Ra}} \cdot t}) / (4\rho_w \cdot n \cdot r) \cdot 10^3 \dots \dots \dots (3)$$

ここで, L , ${}^{232}\text{Th} A_r$ 及び r は, それぞれ Ra 同位体の反跳距離 (cm), 鉱物中の Th 濃度 (mBq g^{-1}) 及び鉱物の粒径 (cm) を表す. 定常状態を仮定すると,

$${}^{228}\text{Ra} A_w / {}^{226}\text{Ra} A_w \approx {}^{232}\text{Th} A_r / {}^{238}\text{U} A_r \dots \dots \dots (4)$$

式(4)より, 塩化物泉水中の Ra 同位体が α 反跳により水相に供給される場合, 定常状態において鉱物表層の Th 同位体の ${}^{232}\text{Th}/{}^{230}\text{Th}$ (${}^{232}\text{Th}/{}^{238}\text{U}$) 放射能比と等しくなる. 採取した塩化物泉が長期間地層中に閉じ込められた海水であることを考慮すると, 塩化物泉水中の ${}^{228}\text{Ra}/{}^{226}\text{Ra}$ 放射能比が, 岩石の Th 系列/U 系列放射能比と同程度から高い値であるという結果 (Fig. 4) は, Ra 同位体が主に α 反跳により水相へ供給されていることを示唆する. また, ${}^{228}\text{Ra}/{}^{226}\text{Ra}$ 放射能比の結果から, Ra 同位体の起源は, オイルシエルのような U-rich な岩石 (例えば, モロッコのオイルシエルの ${}^{232}\text{Th}/{}^{238}\text{U}$ 放射能比は 0.04, Galindo *et al.*, 2007) ではなく, 概ね通常の岩石由来であると考えられる.

3.4 塩化物泉水中の Ra 同位体濃度を支配する地球化学的要因

水相へ供給された Ra 同位体は, 吸着反応及び共沈により固相へ除去される. 吸着反応は主に pH, 酸化還元状況, 塩分により制約されると考えられる. Ra はアルカリ土類元素 (II 価) であるため, 水相の酸化還元状況により Ra の価数が直接変化することはないが, Ra を強力に吸着する Mn 酸化物等が酸化的な環境では存在するため, 間接的に Ra 濃度を支配する. Fig. 5 に ${}^{226}\text{Ra}$ -pH,

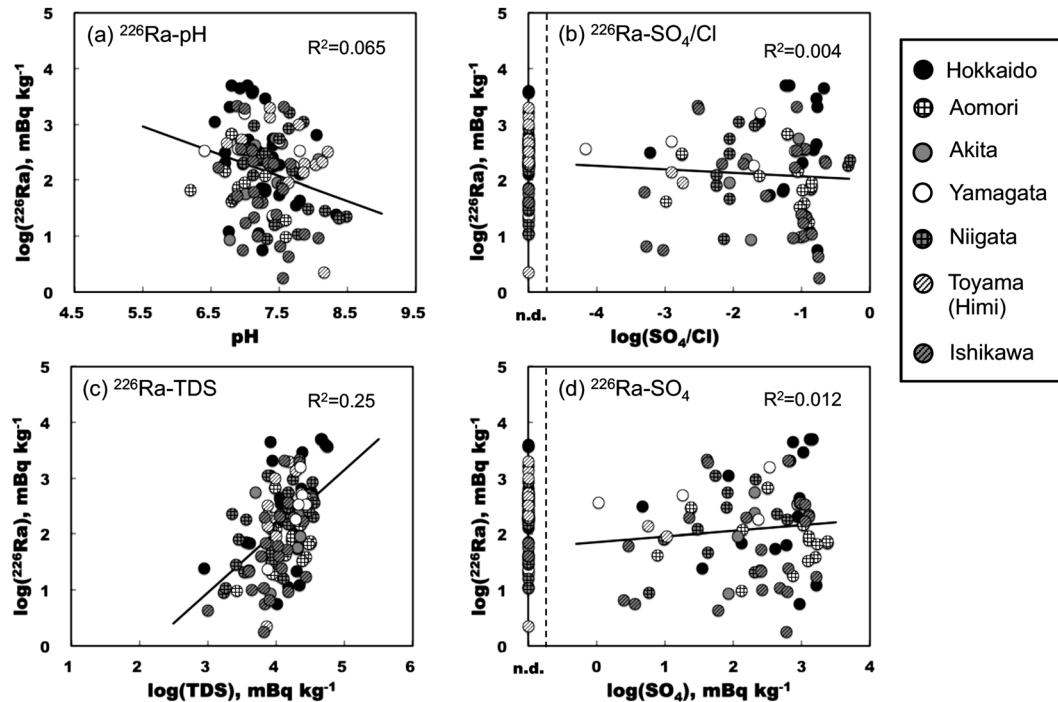


Fig. 5 Logarithmic plots of (a) ${}^{226}\text{Ra}$ -pH, (b) ${}^{226}\text{Ra}$ - SO_4/Cl , (c) ${}^{226}\text{Ra}$ -TDS and (d) ${}^{226}\text{Ra}$ - SO_4 for Cl-type groundwater samples collected in this study.

^{226}Ra - SO_4/Cl , ^{226}Ra -TDS 及び ^{226}Ra - SO_4 の関係を示す. 塩化物泉は海水を起源とするので SO_4/Cl を酸化還元状況の指標として用いた. Fig. 5 に示すように, 塩化物泉水中の ^{226}Ra 濃度は塩分との相関が一番強く, ばらつきが大きいものの, 塩分が増加するにつれて, ^{226}Ra 濃度が高くなる傾向が見られた. また, Fig. 6 に示すように, Ra と同じアルカリ土類元素である Ca, Sr 及び Ba 濃度が高くなると ^{226}Ra 濃度も高くなる傾向が見られた. 本研究で得られた ^{226}Ra -TDS の傾向は, Fig. 7a

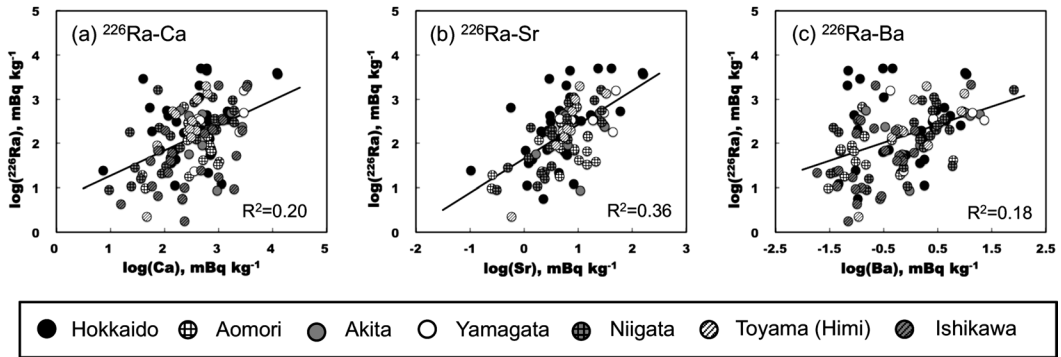


Fig. 6 Logarithmic plots of (a) ^{226}Ra -Ca, (b) ^{226}Ra -Sr and (c) ^{226}Ra -Ba for Cl-type groundwater samples collected in this study.

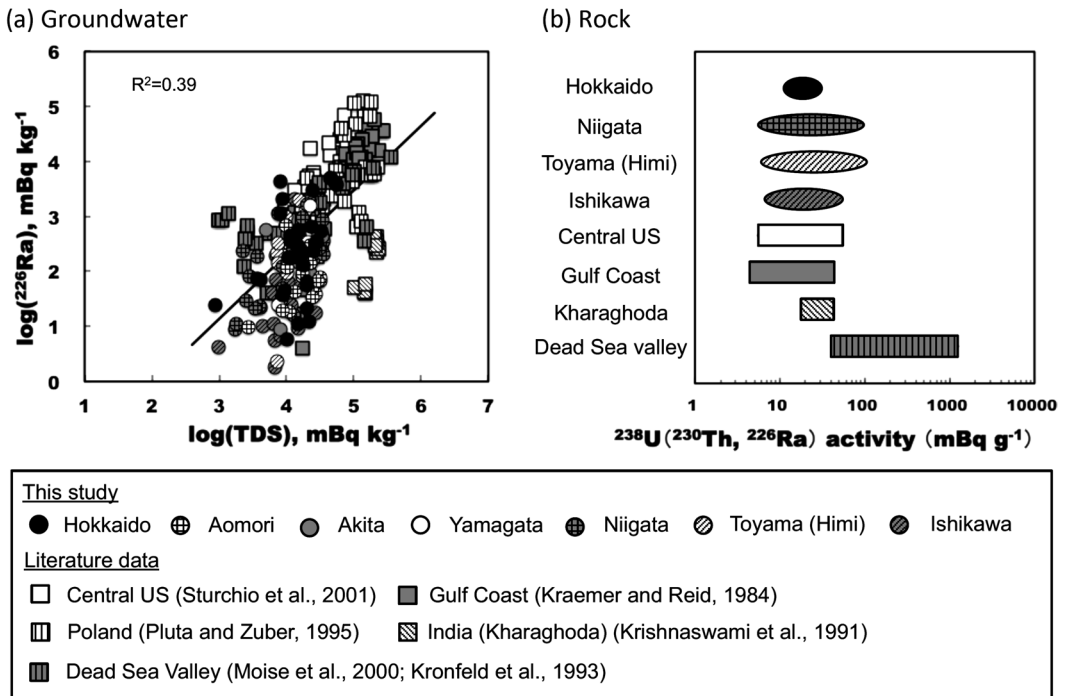


Fig. 7 (a) Shows logarithmic plot of ^{226}Ra -TDS for Cl-type groundwater samples collected in this study along with the data sets of literatures for Cl-type groundwater around the world. (b) Represents the comparison of the activity of U-series nuclides of the rock around the world. The data sets were referred from Kraemer and Reid (1984), Krishnaswami *et al.* (1991), Kronfeld *et al.* (1993), Pluta and Zuber (1995), Moise *et al.* (2000) and Sturchio *et al.* (2001).

に示すように、諸外国の塩水中の ^{226}Ra -TDS の傾向とも概ね一致している。海水よりも高塩分なアメリカ内陸地域やメキシコ湾周辺の塩水では、本研究で得られた塩化物泉水の 10 倍以上の ^{226}Ra 濃度であるが (Fig. 7a), 帯水層岩石中の ^{238}U 濃度 (^{238}U : $4.6\sim 52\text{ mBq g}^{-1}$) は、本研究で得られた国内の岩石 (^{238}U : $5.7\sim 96\text{ mBq g}^{-1}$) と同程度である (Fig. 7b)。一方、死海周辺地域では、オイルシエルを含む岩石が 1000 mBq g^{-1} 以上の ^{238}U を含むが (Fig. 7b), 塩水中の ^{226}Ra 濃度は、アメリカ内陸地域やメキシコ湾周辺の塩水のそれと概ね同程度であり (Fig. 7a), 岩石の ^{238}U 濃度が、単純に水中の ^{226}Ra 濃度を支配しているわけではないと考えられる。Fig. 7a で得られた傾向は、塩分が高くなると I 価の Na 等に固相の吸着サイトを占領されるため、II 価で存在する Ra の吸着が抑制され、溶液中の ^{226}Ra 濃度が高くなることを示しており、水相中の Ra 同位体濃度が、概ね塩分依存性の吸着・脱離反応 (イオン交換含む) により支配されていることを示唆している。また、粘土鉱物 (モンモリロナイト及びカオリナイト) への Ra の吸着実験においても、塩分が高くなるにつれて粘土鉱物への Ra 同位体の吸着が阻害され、水相に Ra 同位体が保存されやすいことが確認された (Tamamura *et al.*, 2014)。

X 線回折分析の結果、北海道で採取したスケール試料は、主に重晶石 (BaSO_4) からなり、 ^{226}Ra が $3\times 10^3\text{ mBq g}^{-1}$ 含まれていた。この結果は、配管内で重晶石が生成される際、Ra 同位体が水相から除去されていることを示しており、 BaSO_4 の生成が水相中の Ra 同位体濃度を支配していると考えられる。しかし、Fig. 5d に示すように、塩化物泉水中の Ra 同位体は、一義的に SO_4 濃度に支配されているわけではない。そこで、Fig. 8 に ^{226}Ra -TDS, ^{226}Ra -Ca, ^{226}Ra -Sr 及び ^{226}Ra -Ba の関係を SO_4 が未検出の塩化物泉と SO_4 を含む塩化物泉に分けて示した。Fig. 8 に示すように、 SO_4 が未

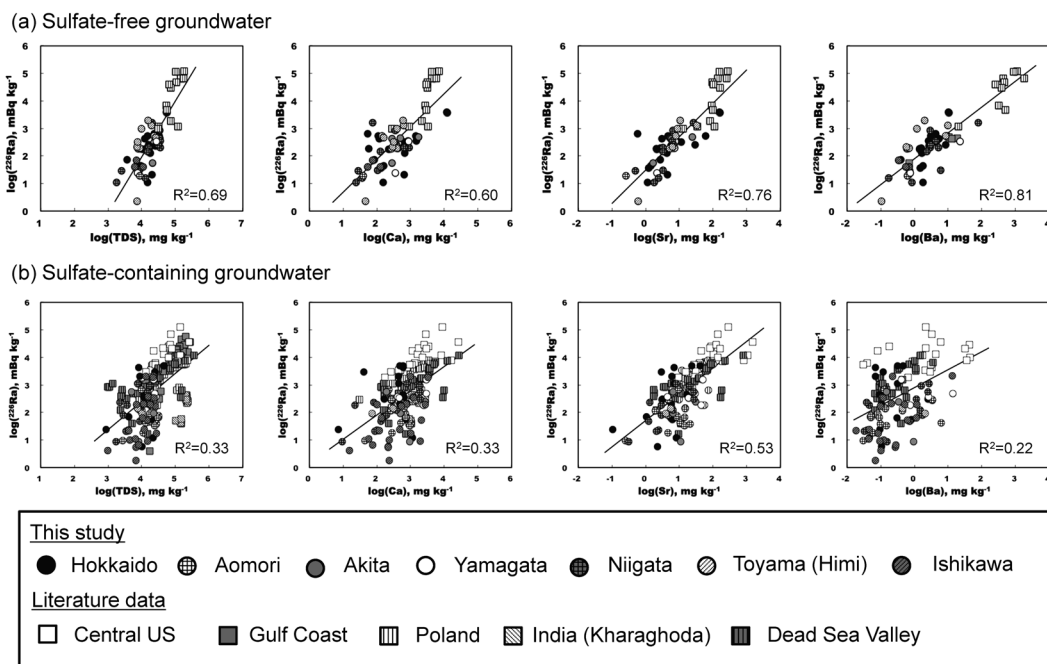


Fig. 8 The plots of ^{226}Ra -TDS, ^{226}Ra -Ca, ^{226}Ra -Sr and ^{226}Ra -Ba for Cl-type groundwater samples collected in this study along with the data sets of literatures for Cl-type groundwater around the world. (a) Shows the relationship of them for sulfate-free groundwater while (b) for sulfate-containing groundwater.

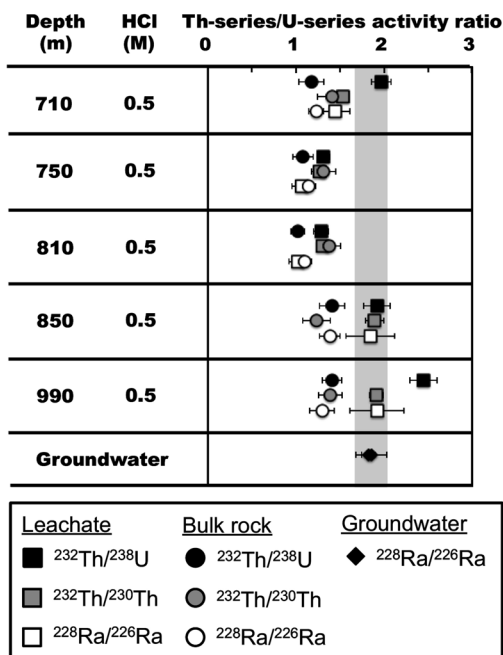
検出の地下水では ^{226}Ra -TDS, ^{226}Ra -Ca, ^{226}Ra -Sr 及び ^{226}Ra -Ba の間により明瞭な相関が見られた一方, SO_4 を含む地下水ではばらつきが大きい. これは, ^{226}Ra -TDS, ^{226}Ra -Ca, ^{226}Ra -Sr 及び ^{226}Ra -Ba の関係において, SO_4 の存在がばらつきの一因である可能性を示唆している. SO_4 が未検出な地下水では, BaSO_4 が生成されない環境及び SO_4 還元が起こる強い還元環境に胚胎していたと考えられることから, BaSO_4 生成及び Mn 酸化物への吸着による Ra 同位体除去が起こっていないと考えられる. つまり, Fig. 8a の SO_4 が未検出な地下水で得られた明瞭な相関関係は, 中性領域における地下水中 ^{226}Ra 同位体の塩分依存性の吸着・脱離反応 (主にイオン交換) の傾向を示していると考えられる. 地下水中の ^{226}Ra が SO_4 の未検出な地下水の ^{226}Ra -TDS の関係よりも下方にプロットされる場合, BaSO_4 生成及び Mn 酸化物への吸着等により Ra 同位体が除去されていることが考えられ, 上方にプロットされる場合, Ra 同位体がより水相に保存されやすい環境であることが示唆される. SO_4 の未検出な地下水の ^{226}Ra -TDS の関係より上方にプロットされた SO_4 を含む塩化物泉については, Ba が低濃度であるため BaSO_4 が生成しない, またはその生成速度が遅いため, α 反跳により固相から供給される Ra が除去されていないことが考えられる (Szabo *et al.*, 2012). 水相の ^{226}Ra 濃度がより一層高くなるメカニズムとしては, 岩石の粒径, 岩石 (鉱物)–水境界への ^{230}Th (^{238}U) 濃集層の存在, RaSO_4^0 の生成等が考えられるが, このメカニズムについては, 地下における温度・圧力を考慮した熱力学計算 (化学種及び硫酸塩等の飽和指数) 等も考慮して, 今後更なる検討が必要である.

3.5 岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比よりも高い $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比を有する塩化物泉の成因

上述したように, 塩化物泉の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は, 岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) 放射能比と同程度から高い値を示した. 定常状態において Ra 同位体が α 反跳により水相へ供給される場合, 塩化物泉の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比が岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比よりも高くなるためには, α 反跳により Ra 同位体を水相へ供給できる飛程範囲に存在している岩石 (鉱物) 表層の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ($^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$) 放射能比が全岩石のそれよりも高い, つまり ^{232}Th が通常よりも濃集している必要がある. Th 濃集層の存在については, 例えば, Tricca *et al.* (2001) 及び Sturchio *et al.* (2001) は, 過去の岩石の溶解により水相へ放出された不溶性の Th 同位体が岩石–水境界に蓄積していると推測しているが, その実験的な証拠は得られていない.

掘削カッティングスを採取した北海道の温泉では, 水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は 1.8~1.9 であるのに対し, ストレーナーが設置されている深度 690~1000 m における岩石の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は 1.1~1.8 であった. また, 富山県 (氷見市) の温泉では, 水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は 8.8~11.6 であるのに対し, ストレーナーが設置されている深度 650~820 m における岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比は 0.85~2.5 であった. そこで, 北海道の掘削カッティングスについては, 水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比よりも低い放射能比を有する 5 つの深度 (710 m, 750 m, 810 m, 850 m, 990 m) の岩石試料について 0.5 M HCl を用いた抽出実験を行った. また, 富山県 (氷見市) の掘削カッティングスについては, 8 つの深度 (700 m, 710 m, 720 m, 730 m, 750 m, 770 m, 880 m, 820 m) の岩石試料について 0.5 M HCl, 2 M HCl 及び飽和食塩水を用いた抽出実験を行った. HCl による抽出実験結果を Fig. 9 に示す. Fig. 9 に示すように, 抽出相の Th 系列/U 系列放射能比は, 全岩石のそれと比較すると同程度から高い傾向を示した. また, 北海道については深度 850 m 及び 990 m, 富山県 (氷見市) については深度 770 m の岩石試料において, 抽出相中の Th 系列/U 系列放射能比が温泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比と一致した. 富山県 (氷見市) の掘削カッティングスについては, 飽和食塩水による抽出実験においても, 深度 770 m において, 抽出相中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比が温泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比と概ね一致する結果を得た (Fig. 10). この結果は, “岩石表層に存在する Th 同

(a) Hokkaido



(b) Toyama (Himi)

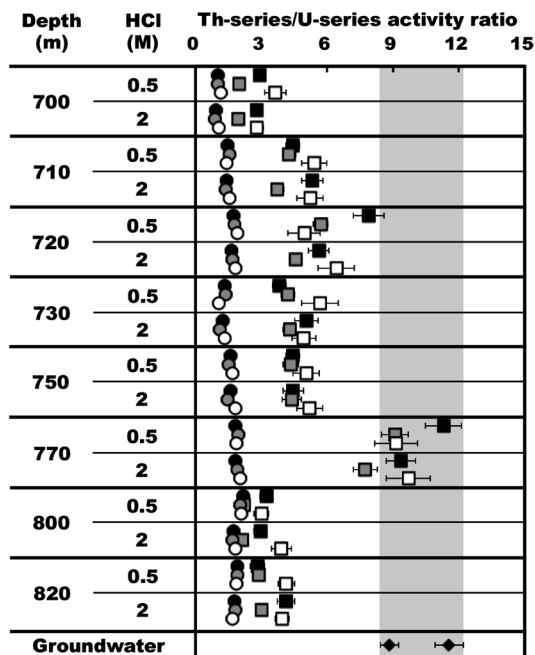


Fig. 9 Distribution of Th-series/U-series activity ratios of leachate obtained by leaching experiment with diluted HCl, whole rock and groundwater samples from (a) Hokkaido and (b) Toyama Prefecture (Himi City). Square, circle and diamond were showed the Th-series/U-series activity ratios of leachate, whole rock and groundwater, respectively. Gray solid area represented the range of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio of Cl-type groundwater with error of 1σ .

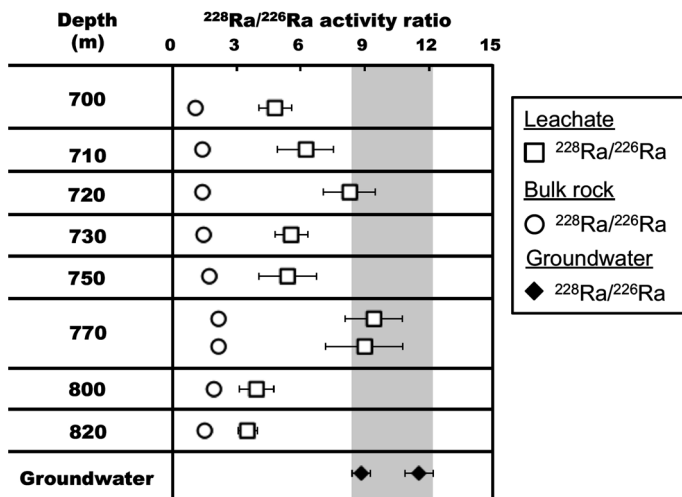


Fig. 10 Distribution of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios of leachate obtained by leaching experiment with saturated NaCl solution, whole rock and groundwater samples from Toyama Prefecture (Himi City).

位体の α 壊変に伴う α 反跳により Ra 同位体が温鉱泉水に供給される場合、定常状態において、半減期の違いにより、温鉱泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は岩石表層に存在する Th 同位体の $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比と等しくなる” と言う点で非常に興味深く、希塩酸に容易に溶解する相に温泉水中の Ra 同位体の供給源となる Th 同位体が濃集している可能性を強く示唆する。しかしながら、本研究では、掘削カッティングスを使用しているため、本来の岩石（鉱物）表層の U、Th 及び Ra 同位体分布が攪乱されている可能性があること、また、化学的な抽出実験を行っているため、目的としない岩石由来の Th が抽出されていることが予想される。この Th 濃集層の存在とそれに付随する可能性が高い ^{226}Ra を高濃度を含む温泉や岩石の Th 系列/U 系列放射能比よりも高い $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の温鉱泉の成因をさらに明らかにするためには、掘削カッティングスではなく掘削コアを用いた実験や Th 濃集層の存在状態に関する検討が必須であろう。

4. ま と め

北海道、青森県、秋田県、山形県、新潟県、富山県（氷見市）および石川県の沿岸地域や堆積盆地で得られる塩化物泉中の Ra 同位体の濃度分布、起源及び地下深部汽水～塩水環境における Ra 同位体挙動を支配する地球化学的要因について考察した。採水した塩化物泉は概ね海水（化石海水）を起源とし、その ^{226}Ra 濃度は $1.8\sim 5,080\text{ mBq kg}^{-1}$ であり、 ^{226}Ra を比較的高濃度を含む塩化物泉が沿岸地域や堆積盆地においても多数存在した。塩化物泉中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は $0.085\sim 11.7$ であり、岩石の Th 系列/U 系列放射能比 ($0.12\sim 2.5$) と比べ同程度から高い値であった。この結果は、塩化物泉中の Ra 同位体が岩石（鉱物）表層に位置する Th 同位体の α 壊変に伴う α 反跳により水相へ供給されていること示唆した。また、塩化物泉中の Ra 同位体は、オイルシェルのような U-rich な岩石ではなく、通常の岩石を起源としていたと考えられた。塩化物泉中の ^{226}Ra については、ばらつきは大きいものの、塩化物泉中の塩分が増加すると ^{226}Ra 濃度が増加する傾向が見られ、塩化物泉中の ^{226}Ra 濃度は概ね塩分依存性の吸着・脱離反応により支配されていることが明らかとなった。また、井戸内で生成した重晶石を主成分とするスケールが ^{226}Ra を高濃度 ($3\times 10^3\text{ mBq g}^{-1}$) に含むことから、 SO_4 の存在が塩化物泉中の ^{226}Ra と TDS、Ca、Sr 及び Ba の関係におけるばらつきの原因の一つとして考えられた。掘削カッティングスの抽出実験結果は、岩石の Th 系列/U 系列放射能比よりも高い $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比を有する地下水の成因において重要な役割を果たす岩石（鉱物）—水境界の Th 濃集層の存在可能性を強く示唆した。

謝 辞

本研究は、著者が金沢大学環日本海域環境研究センター・低レベル放射能実験施設所属時に実施したものである。本研究を遂行するにあたり、終始御懇篤な御教示と御指導を賜りました金沢大学・環日本海域環境研究センター・低レベル放射能実験施設の山本政儀教授をはじめとする共同研究者及び源泉所有者の皆様へ深く感謝申し上げます。なお、本研究は、日本学術振興会特別研究員奨励費（富田純平、No. 20-6070）及び文科省科学研究費（山本政儀、No. 22510057）の助成を受け実施した。

引用文献

- Epstein, S. and Mayeda, T.K. (1953) : Variation of O-18 content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4, 213-224.
- Hamajima, Y. and Komua, K. (2004) : Background components of Ge detector in Ogoya

- underground laboratory. *Appl. Radiat. Isotopes*, **61**, 179-183.
- Inoue, M. and Komura, K. (2007) : Determination of radionuclides in the chemical reagents by low-background γ -ray spectrometry and application of the coprecipitation method to seawater samples. *Radioisotopes*, **56**, 77-82.
- 甲斐邦男, 前川恵輔 (2009) : 北海道幌延地域の新第三系珪藻質泥岩中の地下水の酸素・水素同位体比と塩化物イオン濃度. *石油技術協会誌*, **74**, 96-106.
- Kanai, Y. (1988) : Behavior of uranium-238 and its daughter nuclide in the Masutomi Spring, Yamanashi Prefecture, Japan. *Geochem. J.*, **22**, 285-292.
- 加藤 進, 梶原義照 (1986) : 新潟地域油・ガス田付随水の酸素および酸素の同位体組成. *石油技術協会誌*, **51**, 113-122.
- 加藤 進, 安田善雄, 西田英毅 (2000) : 秋田・山形地域油・ガス田の地層水の地球化学. *石油技術協会誌*, **65**, 229-237.
- Kigoshi, K. (1971) : Alpha-recoil thorium-234 : dissolution into water and uranium-234/uranium-238 disequilibrium in nature. *Science*, **173**, 47-48.
- Kraemer, T.F. and Reid, D.F. (1984) : The occurrence and behavior of radium in saline formation water of the U. S. Gulf Coast Region. *Chem. Geol. (Isotope Geoscience)*, **2**, 153-174.
- Krishnaswami, S., Bhusan, R. and Baskaran, M. (1991) : Radium isotopes and ^{222}Rn in shallow brines, Kharaghoda (India). *Chem. Geol. (Isotope Geoscience)*, **87**, 125-136.
- Kronfeld, J., Minster, T. and Ne'eman, E. (1993) : ^{238}U -series disequilibrium in the Upper Cretaceous oil shales of Israel as primary source for Dead Sea's ^{226}Ra anomaly. *Terra Nova*, **5**, 563-567.
- Landais, L.P. (1996) : Organic geochemistry of sedimentary uranium ore deposits. *Geology Reviews*, **76**, 1344-1362.
- Matsubaya, O., Sakai, H., Kusachi, I. and Satake, H. (1973) : Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water systems. *Geochem. J.* **7**, 123-151.
- 松葉谷 治, 酒井 均, 佐々木 昭 (1975) : 秋田県, 青森県の黒鉱地域およびその周辺の温泉水についての同位体化学的研究. *地質調査所月報*, **26**, 1-11.
- 松葉谷 治, 酒井 均, 上田 晃, 堤 真, 日下部 実, 佐々木 昭 (1978) : 北海道の温泉ならびに火山についての同位体化学的踏査報告. *岡山大学温泉研究所報告*, **47**, 55-67.
- 松波武雄 (1993) : 北海道中央部新第三系堆積盆の塩水について. *地下資源調査所報告*, **65**, 55-72.
- 松波武雄 (1994) : 北海道中央部および東部炭田地帯の塩水について. *地下資源調査所報告*, **66**, 27-39.
- 松波武雄 (1995) : 北海道海岸地域に分布する高濃度塩水について. *地下資源調査所報告*, **67**, 41-58.
- Miyake, Y., Sugiyama, Y. and Hirano, Y. (1975) : Uranium, thorium and potassium contents in granitic and basaltic rocks in Japan. *Proc. 2nd. Inter. Symp. Natural Radiat. Environ.*, 535-558.
- Moise, T., Starinsky, A., Katz, A. and Kolodny, Y. (2000) : Ra isotopes and Rn in brines and ground waters of the Jordan-Dead Sea Rift Valley : Enrichment, retardation, and mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 2371-2388.
- Ohsumi, T. and Fujino, H. (1986) : Isotope exchange technique for preparation of hydrogen gas in mass spectrometric D/H analysis of natural waters. *Anal. Sci.*, **2**, 489-490.

- Pluta, U. and Zuber, A. (1995) : Origin of brines in the Upper Silesian Coal Basin (Poland) inferred from stable isotope and chemical data. *Appl. Geochem.*, **10**, 447-460.
- Sturchio, N.C., Banner, J.L., Binz, C.M., Heraty, L.B., and Musgrove, M. (2001) : Radium geochemistry of groundwaters in Paleozoic carbonate aquifers, midcontinent, USA. *Appl. Geochem.*, **16**, 109-122.
- Szabo, Z., DePaul, V.T., Fischer, J.M., Kraemer, T.F. and Jacobsen, E. (2012) : Occurrence and geochemistry of radium in water from principal drinking aquifer systems of the United State. *Appl. Geochem.*, **27**, 729-752.
- Tamamura, S., Takada, T., Tomita, J., Nagao, S., Fukushi, K. and Yamamoto, M. (2014) : Salinity dependence of ^{226}Ra adsorption on montmorillonite and kaolinite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **299**, 569-575.
- 富田純平, 佐竹 洋, 佐々木圭一, 坂口 綾, 井上陸夫, 浜島靖典, 山本政儀 (2009) : 大深度掘削井から得られた Na-Cl 型温鉱泉水中のラジウム (Ra) 同位体, *温泉科学*, **58**, 241-255.
- Tomita, J., Satake, H., Fukuyama, T., Sasaki, K., Sakaguchi, A. and Yamamoto, M. (2010) : Radium geochemistry in Na-Cl type groundwater in Niigata Prefecture, Japan. *J. Environ. Radioact.*, **101**, 201-210.
- 富田純平, 高田貴裕, 玉村修司, 張 頸, 高島容子, 秋田藤夫, 長尾誠也, 山本政儀 (2014) : 北海道中・西部における塩化物泉中のラジウム (Ra) 同位体. *温泉科学*, **64**, 146-164.
- Tomita, J., Zhang, J. and Yamamoto, M. (2014) : Radium isotopes (^{226}Ra and ^{228}Ra) in Na-Cl type groundwaters from Tohoku District (Aomori, Akita and Yamagata Prefectures) in Japan. *J. Environ. Radioact.*, **137**, 204-212.
- Tricca, A., Wasserburg, G.J., Porcelli, D. and Baskaran, M. (2001) : The transport of U- and Th-series nuclides in sandy unconfined aquifers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1187-1210.
- World Health Organization (2011) : *Guidelines for Drinking-water Quality*, Fourth Edition, pp. 203-218.
- Xu, H.L., Shen, J.W. and Zhou, X.W. (2006) : Geochemistry of geopressured hydrothermal waters in the Niigata Sedimentary Basin, Japan. *Island Arc*, **15**, 199-209.
- Yamanaka, M., Kumagai, Y. (2006) : Sulfur isotopic constraint on the provenance of salinity in a confined aquifer systems of southwester Nobi Plain. *J. Hydrol.* **325**, 35-55.
- 横山祐之 (1955) : 温泉水中のラジウムの同位元素について. *日化誌*, **76**, 558-562.